



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ **Offenlegungsschrift**
⑯ ⑯ **DE 100 17 663 A 1**

⑯ Int. Cl.⁷:

C 08 F 4/42

C 08 F 10/00

DE 100 17 663 A 1

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 100 17 663.1
⑯ ⑯ Anmeldetag: 8. 4. 2000
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 11. 10. 2001

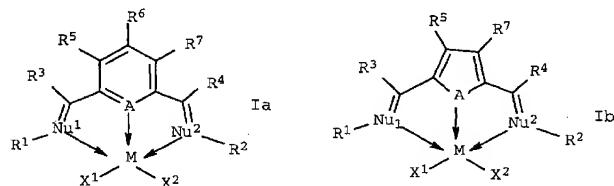
⑯ ⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ ⑯ Erfinder:
Kristen, Marc Oliver, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Hauck, Gerhard, 67459 Böhl-Iggelheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ ⑯ Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen

⑯ ⑯ Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia oder b,



zusammen mit einem molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c

$[(L-H)]^+ [(M')Q^1Q^2Q^3Q^4]$ - IIa

$[(CAr_3)]^+ [(M')Q^1Q^2Q^3Q^4]$ - IIb

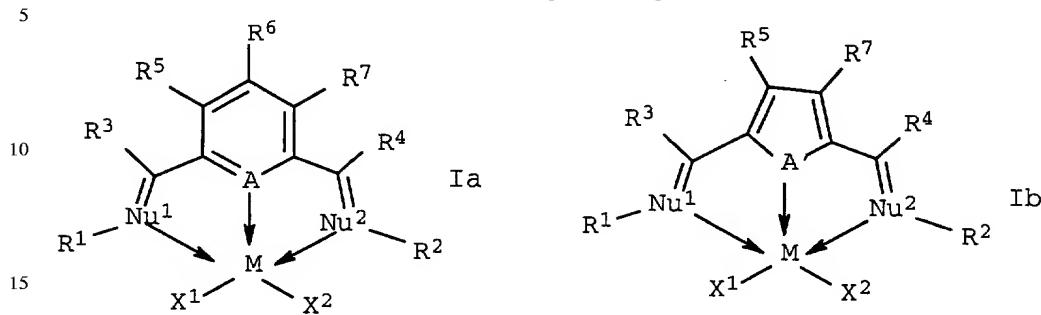
$[(M')Q^1Q^2Q^3]$ IIc

auf einem porösen Trägermaterial abscheidet, das 2 bis 10 Gew.-% Wasser enthält.

DE 100 17 663 A 1

Beschreibung

[0001] Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia oder b,



bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems der Elemente,

20 A ist ausgewählt aus N, P oder As,

A' ist ausgewählt aus O oder S,

Nu¹, Nu² N oder P,

X¹, X² Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy;

25 R¹, R² unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,

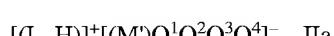
R³, R⁴ Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,

25 R⁵ bis R⁷ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, unsubstituiertem oder substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedrigem N-haltigen Heteroaryl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, NO₂, SiR⁸R⁹R¹⁰ oder OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammkörpers zu einem 5- bis 10-gliedrigen Ring verbunden sein können,

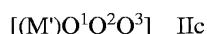
30 R⁸ bis R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff oder unsubstituiertem oder substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl;

zusammen mit einem molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln IIa bis c

35



40



bei dem die Variablen die folgende Bedeutung haben:

[L-H]⁺ ist eine Brønsted-Säure, wobei L eine elektroneutrale Lewis-Base ist,

45 M' ist ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente,

Q¹ bis Q⁴ ist unabhängig voneinander ausgewählt aus Hydrid, unsubstituiertem oder substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Halogenid mit der Einschränkung, dass höchstens zwei Reste Q¹ und Q² Halogenid sein können;

Ar ist gleich oder verschieden und ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C₆-C₁₄-Aryl, auf einem porösen Trägermaterial abscheidet, das 2 bis 10 Gew.-% Wasser sowie optional weitere flüchtige Bestandteile enthält.

50 [0002] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen geträgerten Katalysator, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators.

55 [0003] Polymere und Copolymeren von Olefinen sind wirtschaftlich von großer Bedeutung, weil die Monomere in großen Mengen leicht zugänglich sind und weil sich die Polymere durch Variation des Herstellverfahrens oder der Verarbeitungsparameter in weiten Bereichen variieren lassen. Besondere Aufmerksamkeit beim Herstellverfahren gilt dabei dem verwendeten Katalysator. Neben Ziegler-Natta-Katalysatoren sind verschiedenartige Single-Site-Katalysatoren dabei von wachsender Bedeutung, wobei als Zentralatome neben Zr wie beispielsweise in Metallocenkatalysatoren (H.-H. Brintzinger et al., Angew. Chem. 1995, 107, 1255) auch Ni oder Pd (WO 96/23010) oder Fe und Co (z. B. WO 98/27124) in jüngster Zeit genauer untersucht worden sind. Die Komplexe von Ni, Pd, Fe und Co werden auch als Komplexe später Übergangsmetalle bezeichnet.

60 [0004] Metallocenkatalysatoren haben für den großtechnischen Einsatz Nachteile. Die Katalysatoren sind gegenüber Verunreinigungen in den großtechnisch erhältlichen Monomeren, im Prozessgas und den eingesetzten Lösemitteln sehr empfindlich. Als störende Verunreinigungen sind beispielsweise Feuchtigkeit und Sauerstoff sowie CO zu nennen. Des weiteren ist der Preis für Zr als Zentralmetall der technisch wichtigen Zirkonocene sehr hoch.

65 [0005] Während Ni- oder Pd-Komplexe (WO 96/23010) die Bildung hochverzweigter, kommerziell weniger interessanter Polymere katalysieren, führt die Verwendung von Fe- oder Co-Komplexen zur Bildung von hochlinearem Poly-

DE 100 17 663 A 1

ethylen. In G. J. P. Britovsek et al., J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 8728 und V. C. Gibson et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 sowie in M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 sind polymerisationsaktive Komplexe von Fe und Co mit Pyridyl-2,6-diiminliganden offenbart, die am Imin-Stickstoff mit Arylgruppen substituiert sind. Als Cokatalysatoren für die Ethylenpolymerisation werden Methylaluminoxan ("MAO") oder modifiziertes Methylaluminoxan ("MMAO") eingesetzt, bei dem ein gewisser Prozentsatz der Methylgruppen durch Isobutylgruppen ersetzt wurde.

5

[0006] Die Verwendung von MAO oder anderen Aluminoxanen hat jedoch auch Nachteile:

- MAO und andere Aluminoxane müssen in einem großen molaren Überschuss eingesetzt werden, üblich sind 100 bis 100-fache Überschüsse. Dadurch wird der Cokatalysator zu einem signifikanten Kostenfaktor für die Katalysatoren. 10
- Die mit Aluminoxanen aktivierten Katalysatoren werden üblicherweise polymerisationsaktiv in das laufende Verfahren, beispielsweise Gasphasen-, Lösungs-, Suspensions- oder Massepolymerisationsverfahren, dosiert und kann zu Verstopfungen, insbesondere in den Dosierleitungen führen.
- Aluminoxane sind molekular nicht definierte Substanzen, deren Fähigkeit zur Aktivierung von Übergangsmetallkomplexen stark von dem Herstellverfahren und Verunreinigungen abhängt. Weiterhin spielt die Lagertemperatur und die Lagerdauer eine Rolle. Die Qualitätskontrolle ist schwierig. 15
- Aluminoxane müssen stets gekühlt gelagert werden, weil sie ansonsten zum Vergelen neigen. Aluminoxan-Gele sind als Cokatalysatoren ungeeignet.
- Aluminoxane werden als Lösungen in den Händel gebracht, deshalb muss viel ansonsten wertloses Lösemittel transportiert werden. 20
- Aluminoxane, insbesondere solche mit C₁-C₄-Alkylresten, sowie ihre Lösungen sind pyrophor und erfordern erhöhten Sicherheitsaufwand.

15

20

25

[0007] Für Metallocene haben sich molekular definierte Aktivatoren bewährt, die die obigen Nachteile nicht aufweisen. Sie werden beispielsweise in EP-A 0 277 004, EP-A 0 468 537 und EP-A 0 561 479 offengelegt; weitere Beispiele finden sich in EP-A 0 426 638. Es handelt sich in diesen Beispielen um Salze mit großen, nicht oder nur schwach koordinierenden Anionen wie beispielsweise dem Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion, oder starken Lewis-Säuren wie beispielsweise B(C₆F₅)₃ (X. Yang et al., J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623). Diese Salze werden mit dem Dialkylderivat eines Metallocens umgesetzt. Die Abspaltung eines Alkyl anions aus der Metallocen-Verbindung wird durch das Gegenion bewerkstelligt, das entweder eine Brønsted-Säure oder eine Lewis-Säure ist. Wichtig ist jedoch, dass die üblicherweise eingesetzten Metallocendialkylverbindungen kommerziell erhältlich oder aber aus dem Metallocendichlorid leicht zu gewinnen sind. Dies ist bei den entsprechenden Komplexen später Übergangsmetalle häufig nicht der Fall.

30

[0008] WO 98/27124 und WO 98/30612 betreffen die Polymerisation von Ethylen und Propylen, wobei zunächst ein Fe- oder Co-Komplex eines dreizähnigen Pyridyldiiminliganden mit Ethylen oder Propylen oder einem anderen Monomer kontaktiert wird; anschließend werden MAO oder ein Aktivator mit definierter Struktur zugegeben und schließlich ein Aluminiumalkyl. Die Vorgehensweise ist so, dass ein Komplex eines späten Übergangsmetalls, in diesem Fall ein Fe- oder Co-Komplex in Anwesenheit von Ethylen zunächst mit Aluminiumtrialkyl versetzt wird und anschließend mit einer starken Lewis-Säure wie beispielsweise B(C₆F₅)₃. Nachteilig ist die geringe Aktivität der offbarten Systeme mit 8 bzw. 13 kg Polyethylen/(mol Co) · h. Derart wenig aktive Katalysatoren sind für technische Prozesse ungeeignet. 40

40

[0009] WO 99/12981 betrifft Komplexe später Übergangsmetalle mit dreizähnigen Pyridyldiiminliganden als Katalysatoren für die Polymerisation von 1-Oleinen. Beispiel 29 zeigt die Polymerisation mit einem molekular definierten Aktivator, speziell einem Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, und (Trimethylsilylmethyl)-magnesiumchlorid als Alkylierungsmittel. Das Trimethylsilylmethyl-Anion ist sterisch sehr anspruchsvoll und muss gewählt werden, weil dadurch eine reduktive Eliminierung der Alkylgruppen am späten Übergangsmetall verhindert werden kann. Die Vorgehensweise, die auch in einem Vortrag von V. C. Gibson auf der Tagung "The VIIIth International Conference on Organometallic Chemistry" vom 16.–21. 08. 1998 in München vorgestellt wurde, ist technisch nicht sinnvoll, weil die zur Alkylierung erforderlichen speziellen Reagenzien wie beispielsweise (Trimethylsilylmethyl)-magnesiumchlorid, Trimethylsilylmethyl-Lithium oder Aluminium-tris(trimethylsilylmethyl) sehr teuer sind. 45

45

[0010] Damit Komplexe später Übergangsmetalle mit dreizähnigen Pyridyldiiminliganden in modernen Polymerisationsverfahren wie Suspensionsverfahren, Massepolymerisationsverfahren oder Gasphasenverfahren eingesetzt werden können, ist es notwendig, sie auf einem festen Träger zu immobilisieren. Andernfalls kann es zu Morphologieproblemen des Polymers (Brocken, Wandbeläge, Verstopfungen in Leitungen oder Wärmetauschern) kommen, die zum Abschalten der Anlage zwingen. 50

50

[0011] WO 99/46304 betrifft Katalysatorsysteme zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen auf der Basis geträgerter Komplexe später Übergangsmetalle, die auf einem festen Träger abgeschieden werden. Als Aktivatoren für die Komplexe werden Aluminoxane oder molekular definierte Aktivatoren verwendet, wobei Kieselgel, Aluminiumoxid oder Zirkonoxid als Trägermaterialien besonders bevorzugt werden. Diese Trägermaterialien müssen vor der Herstellung in einem separaten Schritt von adsorbiertem Wasser oder anderen Stoffen, die den Katalysator schädigen könnten, befreit werden (Seite 5, Zeile 16). Dieser zusätzliche Schritt bei der Katalysatorpräparation ist jedoch aufwändig, man benötigt Zeit und eine weitere Apparatur für die Trocknung des Trägermaterials. 55

55

[0012] Es bestand also die Aufgabe,

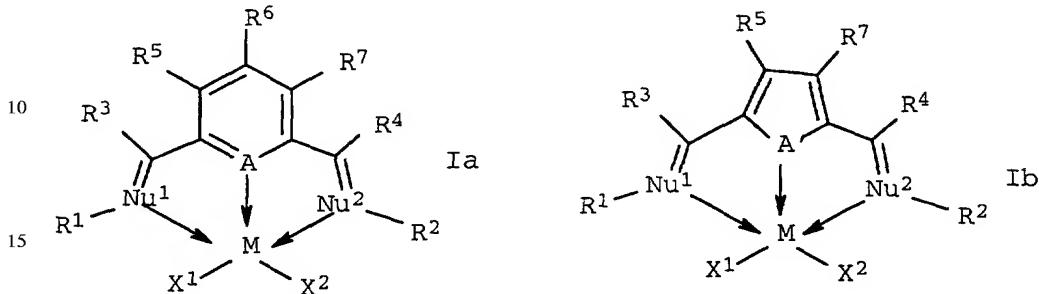
60

- ein möglichst einfaches Verfahren bereitzustellen, nach dem Trägerkatalysatoren für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen auf der Basis der Komplexe später Übergangsmetalle und eines molekular definierten Aktivators hergestellt werden können, wobei kommerziell in großen Mengen erhältliche und somit kostengünstige Metallalkylverbindungen verwendet werden können, und 65
- mit den so erhältlichen Katalysatoren Olefine zu polymerisieren.

65

[0013] Es wurde nun gefunden, dass die Aufgabe dadurch gelöst werden kann, indem man wasserhaltiges Trägermaterial mit einem Wassergehalt von 2 bis 10 Gew.-% ohne thermische oder chemische Vorbehandlung einsetzt. Das erfundungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt beschreiben:

5 Zur Katalysatorherstellung setzt man eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia oder Ib ein:



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems der Elemente,

20 A ist ausgewählt aus N, P oder As,
 A' ist ausgewählt aus O oder S,
 Nu¹, Nu² N oder P,
 X¹, X² Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy;
 R¹, R² unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf-
 25 oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,
 R³, R⁴ Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl
 oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,
 R⁵ bis R⁷ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, unsubstituiertem oder substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl,
 C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedrigem N-haltige Heteroaryl, Halogen, C₁-C₆-
 30 Alkoxy, NO₂, SiR⁸R⁹R¹⁰ oder OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammkör-
 pers zu einem 5- bis 10-gliedrigen Ring verbunden sein können.

[0014] Bevorzugt sind die Variablen in den allgemeinen Formeln Ia und b wie folgt definiert:

M V, Cr, Fe, Ru oder Co, besonders bevorzugt Fe;

A besonders bevorzugt N,

35 A' besonders bevorzugt S,
 Nu¹, Nu² besonders bevorzugt N,
 X¹, X²

40 – Halogen wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt X^1 und X^2 gleich Chlor,
 – C_1 - C_4 -Alkoxy wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy; besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

R^1, R^2

– C₁-C₁₂-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

– Unter den substituierten C₁-C₁₂-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

– C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

– unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;

– C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

DE 100 17 663 A 1

- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
 - 5
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
 - 10
- Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 - 15
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇-C₁₅-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
 - 20
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
 - 25
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexaoxy und iso-Hexaoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
 - 30
- Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
 - 35
- Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
 - 40
- ganz besonders bevorzugt sind 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, Mesityl und 2,6-Dichlorphenyl;
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl;
 - 45
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl, gleich oder verschieden einfach oder mehrfach substituiert mit
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
 - 50
- Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 - 55
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - 60
- C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
 - 65
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
 - 70
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-

Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexaoxy und iso-Hexaoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

- C_6-C_{14} -Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 5 – Silylgruppen $SiR^8R^9R^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkylgruppen, C_7-C_{15} -Aralkyl und C_6-C_{14} -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Trisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 10 – Silyloxygruppen $OSiR^8R^9R^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkylgruppen, Benzylresten und C_6-C_{14} -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 15 – ganz besonders bevorzugt sind 2,5-Methyl-N-pyrrolyl, 2,5-Diisopropyl-N-pyrrolyl und N-Carbazolyl.

R^3, R^4

– Wasserstoff

- 20 – C_1-C_{12} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 25 – Unter den substituierten C_1-C_{12} -Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C_1-C_{12} -Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 30 – C_3-C_{12} -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 35 – unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:
2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- 40 – C_7-C_{13} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 45 – C_6-C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 50 – C_6-C_{14} -Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- 55 – C_1-C_8 -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 60 – Unter den substituierten C_1-C_8 -Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C_1-C_8 -Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 65 – C_3-C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C_7-C_{15} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C_6-C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;

DE 100 17 663 A 1

– C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

– C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;

– Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;

– Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

– ganz besonders bevorzugt sind 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, Mesityl und 2,6-Dichlorphenyl;

– fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl;

– fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl, gleich oder verschieden einfach oder mehrfach substituiert mit

– C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

– Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

– C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

– C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

– C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

– Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;

– C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

– C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;

– Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁵ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;

– Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

ganz besonders bevorzugt sind 2,5-Methyl-N-pyrrolyl, 2,5-Diisopropyl-N-pyrrolyl und N-Carbazolyl

R⁵ bis R⁷ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus

– Wasserstoff,

– C₁-C₁₂-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

DE 100 17 663 A 1

- Unter den substituierten C₁-C₁₂-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:
 - 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
 - C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇-C₁₅-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- ganz besonders bevorzugt sind 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, Mesityl und 2,6-Dichlorphenyl;
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl;
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 2,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl, gleich oder verschieden einfach oder mehrfach substituiert mit
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl,

iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

– Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

– C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

– C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

– C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

– Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;

– C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentox, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

– C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;

– Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;

– Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

– ganz besonders bevorzugt sind 2,5-Methyl-N-pyrrolyl, 2,5-Diisopropyl-N-pyrrolyl und N-Carbazolyl;

– Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt sind Fluor und Chlor;

– C₁-C₆-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentox, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy,

– NO₂,

– Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;

– Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe.

[0015] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können zwei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammaromaten einen 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden. So können beispielsweise in Formel Ia R⁵ und R⁶ oder in Formel Ib R⁵ und R⁷ zusammen sein: -(CH₂)₃- (Trimethylen), -(CH₂)₄- (Tetramethylen), -(CH₂)₅- (Pentamethylen), -(CH₂)₆- (Hexamethylen), -CH₂-CH=CH-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-CH-CH=CH-, -O-CH₂-O-, -O-CH(CH₃)-O-, -O-CH-(C₆H₅)-O-, -O-CH₂-CH₂-O-, -O-C(CH₃)₂-O-, -N CH₃-CH₂-CH₂-NCH₃-, -NCH₃-CH₂-NCH₃- oder -O-Si(CH₃)₂-O-.

[0016] Besonders bevorzugt sind aufgrund des Herstellverfahrens der Komplexe mit den allgemeinen Formeln Ia und b solche, bei denen R¹ und R² sowie Nu¹ und Nu² jeweils gleich gewählt werden.

[0017] Ganz besonders bevorzugt werden die folgenden Komplexe der allgemeinen Formel Ia:

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-FeCl₂

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-CoCl₂

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(mesitylanil)]-FeCl₂

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(mesitylanil)]-CoCl₂

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(mesitylanil)]-RuCl₂

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂

sowie die entsprechenden Dibromide.

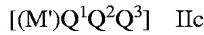
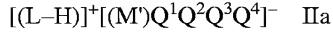
[0018] Ganz besonders bevorzugte Beispiele für Komplexe der allgemeinen Formel Ib sind:

- [2,5-Diacetyl furan-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-FeCl₂
- [2,5-Diacetyl furan-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-CoCl₂
- [2,5-Diacetyl furan-bis-(mesitylanil)]-FeCl₂
- 5 [2,5-Diacetyl furan-bis-(mesitylanil)]-CoCl₂
- [2,5-Diacetyl furan-bis-(mesitylanil)]-RuCl₂
- [2,5-Diacetyl furan-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂
- [2,5-Diacetyl furan-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂
- [2,5-Diacetyl furan-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂
- 10 [2,5-Diacetyl furan-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂
- [2,5-Diacetyl thiophen-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-FeCl₂
- [2,5-Diacetyl thiophen-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-CoCl₂
- [2,5-Diacetyl thiophen-bis-(mesitylanil)]-FeCl₂
- [2,5-Diacetyl thiophen-bis-(mesitylanil)]-CoCl₂
- 15 [2,5-Diacetyl thiophen-bis-(mesitylanil)]-RuCl₂
- [2,5-Diacetyl thiophen-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂
- [2,5-Diacetyl thiophen-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂
- [2,5-Diacetyl thiophen-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂
- [2,5-Diacetyl thiophen-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂

20 sowie die entsprechenden Dibromide.

[0019] Die Komplexe der allgemeinen Formeln Ia und b lassen sich nach Literaturvorschriften synthetisieren; Muster-vorschriften finden sich beispielsweise in J. Cham. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 und J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und in DE-A 199 39 415, publiziert am

[0020] Weiterhin setzt man einen molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln IIa bis c ein, wobei sich die Aktivatoren wie folgt darstellen lassen:



30 $[L-H]^+$ ist eine Brønsted-Säure, wobei L eine elektroneutrale Lewis-Base ist, beispielsweise ein Amin der allgemeinen Formel $NR^8R^9R^{10}$, ein Phosphan der allgemeinen Formel $PR^8R^9R^{10}$ oder ein Ether der allgemeinen Formel OR^1R^2 , wo-35 bei die Reste R^1 und R^2 sowie R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus der gleichen Gruppe wie oben definiert gewählt werden. Bevorzugte Lewis-Basen L sind tertiäre Amine oder Phosphane, besonders bevorzugte Lewis-Basen L sind Tri-n-butylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Dimethylbenzylamin.

35 M' ist ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente, bevorzugt sind B und Al.

40 Q^1 bis Q^4 ist unabhängig voneinander ausgewählt aus

- Hydrid,
- C_1-C_{12} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Hep-tyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- Unter den substituierten C_1-C_{12} -Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C_1-C_{12} -Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C_3-C_{12} -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:

45 55 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;

50 60 65 – C_7-C_{13} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

– C_6-C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; unsubstituiert oder substituiert mit

DE 100 17 663 A 1

- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
 - C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
 - Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - C₇-C₁₅-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
 - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Fluor oder Chlor und besonders bevorzugt Fluor.
 - Halogenid mit der Maßgabe, dass höchstens zwei Reste Q¹ und Q² Halogenid sein können.

[0021] Ganz besonders bevorzugt sind alle Reste Q¹ bis Q⁴ gleich und ausgewählt aus Pentafluorphenyl, 3,5-bis-Perfluormethylphenyl oder ortho-Perfluorbiphenyl.

Ar ist gleich oder verschieden und ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere

- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
 - Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - C₇-C₁₅-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
 - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Fluor oder Chlor und besonders bevorzugt Fluor, oder
 - NO₂.

[0022] Bevorzugt ist Ar Phenyl.

[0023] Man kann auch Gemische von zwei oder mehr molekular definierten Aktivatoren der allgemeinen Formeln IIa bis IIc zugeben.

[0024] Die Verbindung oder Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia oder b und der oder die molekular definierten Aktivatoren der allgemeinen Formeln IIa bis c werden üblicherweise in einem Lösemittel gemischt. Als Lösemittel haben sich unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösemittel wie Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Ethylbenzol oder Mischungen derselben als geeignet erwiesen. Außerdem sind Alkane wie beispielsweise n-Heptan oder Isodekan als Lösemittel geeignet, weiterhin Mischungen von Alkanen mit Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol oder Ethylbenzol. Schließlich haben sich halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Chloroform, Chlormethan oder Chlorbenzol als geeignet erwiesen. Ether wie beispielsweise Diethylether oder THF sind als Lösemittel beim Einsatz von Aktivatoren der allgemeinen Formeln IIa oder b auch möglich; für den Fall, dass ein Aktivator der allgemeinen Formel IIc verwendet werden soll, sind Ether als Lösemittel nicht geeignet.

[0025] Die Molverhältnisse von Komplex Ia oder Ib zu Aktivator IIa bis c können in gewissen Grenzen variiert werden. So können Molverhältnisse Ia (oder Ib) zu IIa bzw. IIb bzw. IIc von 10 : 1 bis 1 : 10 gewählt werden, bevorzugt betragen die Verhältnisse 2 : 1 bis 1 : 2 und besonders bevorzugt 1 : 1. Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten unkritisch.

[0026] Druck- und Temperaturbedingungen der beschriebenen Umsetzung können in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt ist das Arbeiten bei Normaldruck. Als Temperaturen seien -20°C bis $+120^{\circ}\text{C}$ als geeignet genannt, bevorzugt sind 0 bis 100°C und besonders bevorzugt sind 20 bis 80°C . Die Einstellung eines Temperaturprofils hat sich besonders bewährt; so wird die Umsetzung des Komplexes des späten Übergangsmetalls mit dem molekular definierten Aktivator bevorzugt bei 60 bis 100° durchgeführt, insbesondere dann, wenn es sich bei dem Aktivator um ein Salz handelt.

5 [0027] Das feste Trägermaterial wird mit der oben beschriebenen Mischung imprägniert, wobei es möglich ist, das feste Trägermaterial bereits zu Beginn der Umsetzung zuzugeben.

[0028] Als Trägermaterialien kommen z. B. poröse Metalloxide von Metallen der Gruppen 2 bis 14 oder Mischungen derselben infrage, weiterhin Schichtsilikate oder amorphe Kieselgele wie Diatomit, aber auch feste Halogenide von Metallen der Gruppen 1, 2 und 13. Bevorzugte Beispiele für Metalloxide der Gruppen 2 bis 14 sind SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO und ZnO . Bevorzugte Schichtsilikate sind Montmorillonite oder Bentonite; bevorzugte Halogenide sind MgCl_2 oder amorphes AlF_3 .

10 [0029] Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind sphärische Kieselgele und Alumosilikatgele der allgemeinen Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{ Al}_2\text{O}_3$, wobei a allgemein für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, bevorzugt 0 bis 0,5. Derartige Kieselgele sind im Handel erhältlich, z. B. Silica Gel SG 332, Sylropol® 948 oder Sylropol 952 oder S 2101 der Fa. W. R. Grace oder ES 70X der Fa. Crosfield.

15 [0030] Als Partikelgröße des Trägermaterials haben sich mittlere Teilchendurchmesser von 1–300 μm bewährt, bevorzugt von 20 bis 80 μm , wobei der Teilchendurchmesser durch bekannte Methoden wie Siebmethoden bestimmt wird. Das Porenvolumen dieser Träger beträgt 1,0 bis 3,0 ml/g, bevorzugt von 1,6 bis 2,2 ml/g und besonders bevorzugt von 1,7 bis 20 1,9 ml/g. Die BET-Oberfläche beträgt 200 bis 750 m^2/g , bevorzugt 250 bis 400 m^2/g .

[0031] Wesentlich ist, dass für das erfundsgemäße Vorbehandlung des Trägermaterials erforderlich ist. Kommerziell erhältliche Kieselgele und Alumosilikatgele, aber auch Schichtsilikate oder Aluminiumoxidgele enthalten üblicherweise Wasser, das physisorbiert oder chemisorbiert sein kann und für die Herstellung eines Trägerkatalysators nach WO 99/46304 zunächst getrocknet werden muss. Der Wassergehalt kommerziell erhältlicher Kieselgele liegt üblicherweise im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3,5 bis 10 Gew.-%, bestimmt durch Differential-Thermogrammetrie. Die kommerziell erhältlichen Trägermaterialien können abhängig vom Herstellungsprozess auch andere flüchtige Bestandteile adsorbieren, beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol. Alle diese Bestandteile können während des erfundsgemäßen Verfahrens im Kieselgel verbleiben.

25 [0032] Die Bedingungen für die Imprägnierung können in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt ist das Arbeiten bei Normaldruck. Als Temperaturen seien -20°C bis $+120^{\circ}\text{C}$ als geeignet genannt, bevorzugt sind 0 bis 100°C und besonders bevorzugt ist eine Umsetzung bei Zimmertemperatur. Während der Imprägnierung kann weiteres Lösemittel zugegeben werden oder die Fixierung der Aktivkomponenten auf dem Trägermaterial durch ein Lösemittel, in dem Komplex und Aktivator schlecht löslich sind, wie beispielsweise n-Pentan, n-Heptan oder iso-Dodekan, beschleunigt werden.

[0033] Die Menge des zugegebenen Trägers kann in weiten Grenzen variiert werden. Üblicherweise arbeitet man so, dass man etwa 5 bis 200 μmol Komplex der allgemeinen Formeln Ia oder b, bezogen auf 1 g Trägermaterial, auf dem Trägermaterial abscheidet. Man kann zwar höhere Mengen an Komplex abscheiden, dadurch wird aber der Katalysator sehr teuer, weil üblicherweise der Komplex deutlich teurer ist als das Trägermaterial. Bei der Wahl der Menge an abzuscheidendem Komplex der allgemeinen Formeln Ia oder b ist außerdem zu berücksichtigen, dass bei hoher Konzentration von Komplex auf dem Träger die entstehende Polymerisationswärme schlechter abgeführt werden kann.

30 [0034] Nach der Imprägnierung wird das Lösemittel oder die Lösemittel üblicherweise entfernt, um den erfundsgemäßen Katalysator zu isolieren. Die Entfernung des Lösemittels kann durch gängige Techniken erfolgen, wie beispielsweise Verdampfen oder Filtrieren, oder einer Kombination mehrerer Schritte. Zur Entfernung schlecht fixierter Aktivkomponenten (Komplex der Formeln Ia oder b oder Aktivator der allgemeinen Formeln IIa bis c) kann der Katalysator mit einem inerten Lösemittel gewaschen werden.

35 [0035] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator, erhältlich nach dem oben beschriebenen Verfahren. Dieser Katalysator zeichnet sich gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren mit Späten Übergangsmetallen dadurch aus, dass er keine luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Metallalkylverbindungen wie beispielsweise Aluminiumalkylverbindungen enthält und deshalb ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gelagert und transportiert werden kann.

40 [0036] Das nach dem erfundsgemäßen Verfahren hergestellte erfundsgemäße Katalysator ist geeignet zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen. Ein Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung des erfundsgemäßen Katalysators ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0037] Als Monomer sind die folgenden Olefine geeignet: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen, wobei Ethylen besonders bevorzugt ist.

45 [0038] Als Comonomere sind α -Olefine geeignet, wie beispielsweise 0,1 bis 20 mol-% 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen. Aber auch Isobuten und Styrol sind geeignete Comonomere, weiterhin Cycloolefine wie beispielsweise Cyclopantan, Norbornen oder Norbornadien sowie substituierte Norbornene.

[0039] Druck- und Temperaturbedingungen während der Polymerisation können in weiten Grenzen gewählt werden. Als Druck hat sich ein Bereich von 0,5 bar bis 4000 bar als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 10 bis 75 bar oder Hochdruckbedingungen von 500 bis 2500 bar. Als Temperatur hat sich ein Bereich von 0 bis 120°C als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 40 bis 100°C und besonders bevorzugt 50 bis 85°C .

50 [0040] Zur Verwendung des erfundsgemäßen Katalysators muss er kurz vor der Polymerisation mit einer Metallalkylverbindung, die als Alkylierungsmittel dient, behandelt werden. Dies kann entweder in einem separaten Gefäß geschehen oder aber dadurch, dass man den Katalysator gleichzeitig mit einem Alkylierungsmittel in das Polymerisationsgefäß dosiert. Dabei ist es vorteilhaft, Katalysator und Alkylierungsmittel mit getrennten Dosiersystemen zu dosieren, so dass die Umsetzung des Katalysators mit dem Alkylierungsmittel *in situ* im Polymerisationsreaktor erfolgt.

55 [0041] Das Alkylierungsmittel wählt man aus LiR^{11} , $\text{MgR}^{11}\text{R}^{12}$ oder $\text{AlR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$, aus, wobei die Reste die folgende Bedeutung haben:

R¹¹ bis R¹⁴ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus

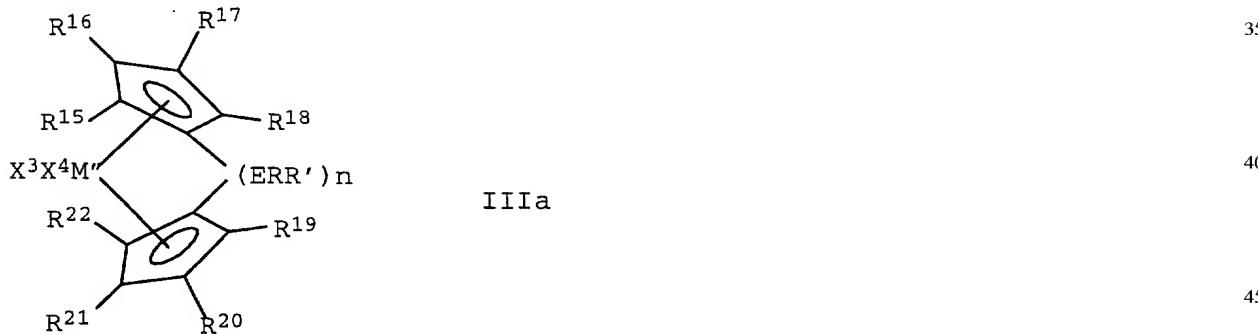
- C₁-C₁₂-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; 5
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl; 10
- C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl; 15
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

[0042] Besonders bevorzugte Alkylierungsmittel sind n-Butyllithium, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium und Butyloctylmagnesium ("BOMag").

[0043] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man auch Gemische mehrerer Alkylierungsmittel zugeben. 20

[0044] Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren lässt sich in verschiedenen Ausführungsformen durchführen, wobei die modernen Polymerisationsverfahren wie Suspensionsverfahren, Massepolymerisationsverfahren oder Gasphasenverfahren eingesetzt werden können. Als Anlagen sind Rührkessel, Rohrreaktoren, Schleifenreaktoren und Rührkesselkaskaden geeignet, wobei auch Rührkessel und Schleifenreaktoren in Kaskade geschaltet werden können. Es werden keine Morphologieprobleme des Polymers (Brocken, Wandbeläge, Verstopfungen in Leitungen oder Wärmetauscher) beobachtet. 25

[0045] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Verbindung der allgemeinen Formeln Ia oder b mit einem molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln IIa bis c und einem weiteren Übergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysatorkomponente verwendet werden kann, auf einem wie oben beschrieben erhältlichen wasse rfreien Trägermaterial abgeschieden. Als Beispiele sind Metallocene der allgemeinen Formeln IIIa bis e zu nennen, weiterhin Ni- oder Pd-Komplexe, wie sie in WO 96/23010 beschrieben sind. 30



[0046] Bevorzugt sind Metallocene der allgemeinen Formeln IIIa bis e. In Formel IIIa

- ist M'' ein Element aus der Reihe Ti, Zr, Hf, V, Nb oder Ta in der Oxidationsstufe +4; bevorzugt Ti, Zr oder Hf und besonders bevorzugt Zr oder Hf; 50
- sind X³ und X⁴ unabhängig voneinander
- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇- bis C₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Bu-

DE 100 17 663 A 1

toxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy oder

- ist E ausgewählt aus C, Si, Ge oder Sn; bevorzugt sind C und Si;
- ist n ausgewählt aus den Zahlen 1, 2 oder 3; bevorzugt ist n gleich 1 oder 2 und besonders bevorzugt 1;
- sind R und R' unabhängig voneinander
- Wasserstoff,
- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1, 2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- C₂-C₁₂-Alkenyl, bevorzugt C₂ bis ω-C₈-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω-Pentenyl, ω-Hexenyl, ω-Heptenyl, und ω-Octenyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇- bis C₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- oder C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy

wobei R und R' zusammen mit E gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können;

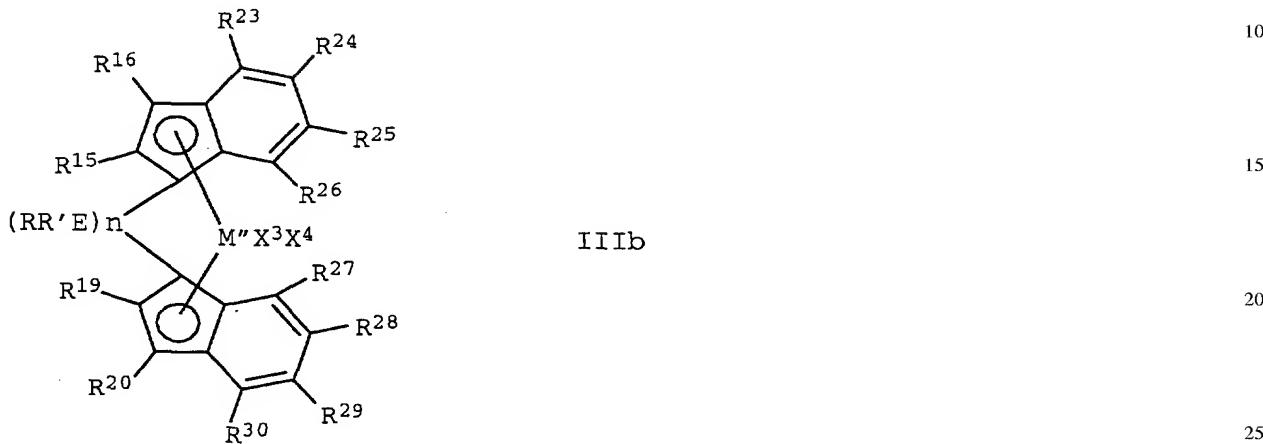
- sind R¹⁵ bis R²² unabhängig voneinander
- Wasserstoff,
- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1, 2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor-methyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₂-C₁₂-Alkenyl, bevorzugt C₂ bis ω-C₈-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω-Pentenyl, ω-Hexenyl, ω-Heptenyl, und ω-Octenyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇- bis C₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- Siloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₆-C₁₄-Arylgruppen, substituierte C₆-C₁₄-Arylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Benzylgruppen und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- C₆-C₁₄-Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkenylgruppen, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₆-C₁₄-Arylgruppen, Siloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰ oder C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können, beispielsweise können zwei Reste zusammen sein; $-(\text{CH}_2)_3-$ (Trimethylen), $-(\text{CH}_2)_4-$ (Tetramethylen), $-(\text{CH}_2)_5-$ (Pentamethylen), $-(\text{CH}_2)_6-$ (Hexamethylen), $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$.

5

[0047] Eine besondere Ausführungsform sind Metallocene gemäß Formel IIIb.

[0048] In Formel IIIb



– sind R^{11} , R^{16} , R^{19} , R^{20} und R^{23} bis R^{30} unabhängig voneinander

– Wasserstoff,

– Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;

30

– $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1, 2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

35

– ein- oder mehrfach halogenierte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor-methyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

40

– $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, bevorzugt C_2 - bis ω - C_8 -Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω -Pentenyl, ω -Hexenyl, ω -Heptenyl, und ω -Octenyl;

45

– $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

50

– C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,

55

– $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,

60

– Siloxygruppen $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen, substituierte $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxygruppen, Benzylgruppen und $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

55

– Silylgruppen $\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen, $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ -Aralkyl und $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;

60

– $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxygruppen, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

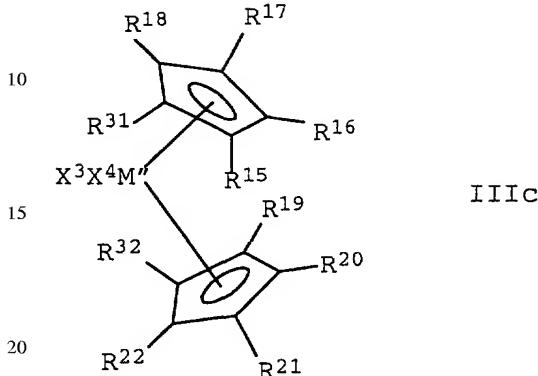
65

– $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkenylgruppen, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen, Siloxygruppen $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxygruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können,

beispielsweise können zwei Reste zusammen sein: $-(\text{CH}_2)_3$ - (Trimethylen), $-(\text{CH}_2)_4$ - (Tetramethylen), $-(\text{CH}_2)_5$ - (Pentamethylen), $-(\text{CH}_2)_6$ - (Hexamethylen), $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$.

5 [0049] Die übrigen Variablen sind wie in Formel IIIa definiert.
 [0050] In Formel IIIc



– sind R^{15} bis R^{22} sowie R^{31} und R^{32} unabhängig voneinander

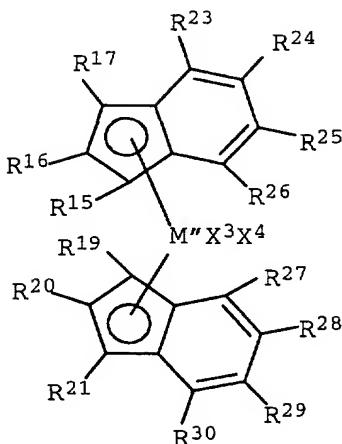
25 – Wasserstoff,
 – Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
 – $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Hep-
 30 ty, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
 – ein- oder mehrfach halogenierte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor-methyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 35 – $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, bevorzugt C_2 - bis $\omega\text{-C}_8$ -Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω -Pentenyl, ω -Hexenyl, ω -Heptenyl, und ω -Octenyl;
 – $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclono-
 40 ny, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 – C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
 – $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthranyl, 2-Phenan-
 45 thryl, 3-Phenanthranyl, 4-Phenanthranyl und 9-Phenanthranyl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
 – Siloxygruppen $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen, substituierte $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxygruppen, Ben-
 50 zylgruppen und $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Triben-
 55 zylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
 – Silylgruppen $\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen, $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ -Aralkyl und $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Triben-
 60 zylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
 – $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxygruppen, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Bu-
 65 toxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevor-
 – $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Al-
 70 kenylgruppen, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylgruppen, Siloxygruppen $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy-
 gruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können.

65 Beispielsweise können zwei Reste zusammen sein:

$-(\text{CH}_2)_3$ - (Trimethylen), $-(\text{CH}_2)_4$ - (Tetramethylen), $-(\text{CH}_2)_5$ - (Pentamethylen), $-(\text{CH}_2)_6$ - (Hexamethylen), $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$.

[0051] Die übrigen Variablen sind wie in Formel IIIa definiert.
 [0052] Eine besondere Ausführungsform sind Metallocene gemäß Formel IIId.
 [0053] In Formel IIId



5

10

15

20

– sind R¹⁵ bis R¹⁷, R¹⁹ bis R²¹ und R²³ bis R³⁰ unabhängig voneinander

– Wasserstoff,

– Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;

– C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

– ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor-methyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrom methyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluor-propyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

– C₂-C₁₂-Alkenyl, bevorzugt C₂- bis ω -C₈-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω -Pentenyl, ω -Hexenyl, ω -Heptenyl, und ω -Octenyl;

– C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

– C₇- bis C₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,

– C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,

– Siloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₆-C₁₄-Arylgruppen, substituierte C₆-C₁₆-Arylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Benzylgruppen und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

– Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;

– C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

– C₆-C₁₄-Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkenylgruppen, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₆-C₁₄-Arylgruppen, Siloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰ oder C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

45

50

55

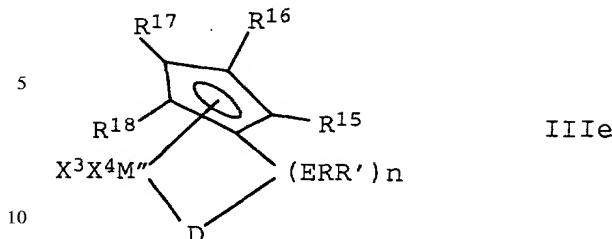
60

wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können. Beispielsweise können zwei Reste zusammen sein:

- (CH₂)₃- (Trimethylen), -(CH₂)₄- (Tetramethylen), -(CH₂)₅- (Pentamethylen), -(CH₂)₆- (Hexamethylen), -CH₂-CH=CH-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH₂-O-, -O-CH(CH₃)-O-, -CH-(C₆H₅)-O-, -O-CH₂-CH₂-O-, -O-C(CH₃)₂-O-, -N(CH₃)-CH₂-CH₂-N(CH₃)-, -N(CH₃)-CH₂-N(CH₃)- oder -O-Si(CH₃)₂-O-.

[0054] Die übrigen Variablen sind wie in Formel IIIa definiert.

[0055] In Formel IIIe



- sind R¹⁵ bis R¹⁸ unabhängig voneinander
- Wasserstoff,
- 15 – Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1, 2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1, 2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- 20 – ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor-methyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 25 – C₂-C₁₂-Alkenyl, bevorzugt C₂ bis ω -C₈-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω -Pentenyl, ω -Hexenyl, ω -Heptenyl, und ω -Octenyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 30 – C₇- bis C₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- 35 – Siloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₆-C₁₄-Arylgruppen, substituierte C₆-C₁₄-Arylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Benzylgruppen und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 40 – Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 45 – C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 50 – C₆-C₁₄-Arylgruppen, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkenylgruppen, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₆-C₁₄-Arylgruppen, Siloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰ oder C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können, bevorzugt 5- bis 8-gliedrig. Beispielsweise können zwei Reste zusammen sein:

55 –(CH₂)₃- (Trimethylen), -(CH₂)₄- (Tetramethylen), -(CH₂)₅- (Pentamethylen), -(CH₂)₆- (Hexamethylen), -CH₂-CH=CH-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH₂-O-, -O-CH(CH₃)-O-, -CH-(C₆H₅)-O-, -O-CH₂-CH₂-O-, -O-C(CH₃)₂-O-, -N(CH₃)-CH₂-CH₂-N(CH₃)-, -N(CH₃)-CH₂-N(CH₃)- oder -O-Si(CH₃)₂-O-;

60 – ist unter D Sauerstoff, Schwefel, N-R³¹ oder P-R³¹ zu verstehen, wobei R³¹ ausgewählt wird aus Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, substituierten oder unsubstituierten C₆-C₁₄-Arylgruppen oder C₁-C₁₂-Alkoxygruppen und wobei diese Gruppen wie oben definiert sind.

[0056] Die übrigen Variablen sind wie in Formel IIIa definiert.

[0057] Illustrative, ganz besonders bevorzugte Beispiele für Metallocene der Formeln IIIa-e sind:

65 Rac. Ethylen-bis-[indenyl]-Zirkoniumdichlorid,
 Rac. Ethylen-bis-[4,5,6,7-tetrahydroindenyl]-Zirkoniumdichlorid,
 Rac. Dimethylsilyl-bis-[2-methylindenyl]-Zirkoniumdichlorid,
 Rac. Tetramethylsilyl-bis-[2-Methylindenyl]-Zirkoniumdichlorid,

DE 100 17 663 A 1

Rac. Dimethylsilyl-bis-[2-methylbenzo-(4,5)-indenyl]-Zirkoniumdichlorid,
Rac. Dimethylsilyl-bis-[2-methyl-4-tert.-butylcyclopentadienyl]-Zirkoniumdichlorid,
Rac. Dimethylsilyl-bis-[2,3,5-trimethylcyclopentadienyl]-Zirkoniumdichlorid,
Rac. Dimethylsilyl-bis-[2-methyl-4-phenylindenyl]-Zirkoniumdichlorid,
2,2-Isopropyliden-cyclopentadienyl-9-Fluorenyl-Zirkoniumdichlorid,
Diphenylmethyl-cyclopentadienyl-9-Fluorenyl-Zirkoniumdichlorid;
Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-Zirkoniumdichlorid,
Bis-[2-methyl-4-tert.-butylcyclopentadienyl]-Zirkoniumdichlorid,
Bis-[2,3,5-trimethylcyclopentadienyl]-Zirkoniumdichlorid,
Bis-[indenyl]-Zirkoniumdichlorid,
Bis-[2-Methylindenyl]-Zirkoniumdichlorid,
Bis-[2-Methylbenzo-(4,5)-indenyl]-Zirkoniumdichlorid,
Bis-[4,5,6,7-Tetrahydroindenyl]-Zirkoniumdichlorid,
Bis-[2-Methyl-4-phenylindenyl]-Zirkoniumdichlorid;
Dimethylsilyl-tert.-butylamido-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid,
Dimethylsilyl-iso-propylamido-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid,
2,3,5-Trimethylsilyl-tert.-butylamido-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid,
Dimethylsilyl-phenylamido-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid,
Dimethylsilyloxy-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid,
2,3,5-Trimethylsilyloxy-tetramethylcyclopentadienyl-Titandichlorid
sowie die korrespondierenden Dibromide und Dimethylverbindungen.

[0058] Scheidet man einen Metallkomplex der allgemeinen Formeln Ia oder b gemeinsam mit einem weiteren tjbergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysatorkomponente verwendet werden kann, bevorzugt einem Metallocen der allgemeinen Formeln IIIa bis e, auf demselben Träger ab, so wird dieses Verfahren auch als Coträgerung bezeichnet. Bei der Coträgerung lassen sich die Metallkomplex Ia bzw. b und der weitere Übergangsmetallkomplex im molaren Verhältnis 1 : 20 bis 20 : 1 einsetzen, bevorzugt 1 : 10 bis 10 : 1.

[0059] Die erfundungsgemäßen Katalysatoren können, unabhängig davon, ob sie einen weiteren Übergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysatorkomponente verwendet werden kann, enthalten oder nicht, auch gemeinsam mit einem oder mehreren anderen, an sich bekannten Polymerisationskatalysatoren verwendet werden. So können sie zusammen mit

- Ziegler-Natta-Katalysatoren,
- geträgerten Metallocenkatalysatoren der Übergangsmetalle der Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems der Elemente,
- Katalysatoren der späten Übergangsmetalle (WO 96/23010),
- oder auch Chromoxidkatalysatoren nach Phillips eingesetzt werden.

[0060] Dabei ist es möglich, verschiedene Katalysatoren miteinander zu mischen und gemeinsam zu dosieren – eine solche Mischung wird auch als Katalysator-Blend bezeichnet – oder verschiedene Katalysatoren getrennt an derselben oder an verschiedenen Stellen in das Polymerisationsgefäß zu dosieren. Durch dieses erfundungsgemäße Verfahren können Polymere mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung erhalten werden.

[0061] Die erfundungsgemäßen Katalysatoren und Katalysator-Blends haben sich unabhängig davon, ob sie einen weiteren Übergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysatorkomponente verwendet werden kann, enthalten oder nicht, weiterhin als Wasserstoff-regelbar erwiesen, d. h. durch Zugabe von Wasserstoff lässt sich das Molekulargewicht der durch das erfundungsgemäße Katalysatorsystem erhältlichen Polymere senken. Bei genügend Wasserstoffzugabe werden Wachse erhalten, wobei die erforderliche Wasserstoffkonzentration auch von der Art der verwendeten Polymerisationsanlage abhängt. Ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen mit dem erfundungsgemäßen Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff als Regler ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfahrung.

Arbeitsbeispiel

[0062] Wenn nicht besonders vermerkt, wurden alle Arbeiten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Geräte und Chemikalien waren entsprechend vorbereitet. Die verwendeten Fe-Komplexe können z. B. wie in J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 und J. Am. Chem. Soc. 1998, 320, 4049 beschrieben hergestellt werden.

[0063] Die Polymerviskosität wurde nach ISO 1628-3 bestimmt. Der Hexengehalt im Polymeren wurde über IR-Spektroskopie bestimmt. Der Wassergehalt der Trägermaterialien wurde mittels Differential-Thermogravimetrie ermittelt.

Darstellung eines Trägerkatalysators

a) Trägerbeladung (allgemeine Vorschrift)

[0064] In einen 100-ml-Kolben wurden 50 ml Toluol, der Metall-Komplex (s. Tabelle 1), 1,1 Äquivalente N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (bezogen auf Metall-Komplex) und 5,0 g Kieselgel ES 70X (Fa. Crosfield) gegeben. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf 80°C erhitzt und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Einzelheiten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

DE 100 17 663 A 1

Tabelle 1

Katalysatorherstellung

Katalysator	Metall-Komplex	Beladung (µmol Metall-Komplex/g Katalysator)	Trägereigenschaften (Wassergehalt in Gew.-%)
1	A	75	4,14
2	A	75	4,74
3	A	50	3,75
4	B	40	Al-Behandlung

A: [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)-FeCl₂]

B: rac. Dimethylsilyl-bis-indenyl-zirkoniumdichlorid

[0065] Chemische Vorbehandlung (Vergleichsbeispiel): 5 g Kieselgel ES 70X der Fa. Crosfield wurde zunächst 16 Stunden bei 120°C im Vakuum (1 mbar) getrocknet und anschließend bei Zimmertemperatur in 50 ml Toluol suspendiert und mit 7,5 ml mit Triisobutylaluminium versetzt (2M Lösung in Heptan). Der Träger wurde im Vakuum getrocknet und anschließend wie oben beschrieben umgesetzt.

b) Besondere Behandlung von Katalysator 2

[0066] Um die Robustheit der erfundungsgemäßen Katalysatoren zu demonstrieren, wurden drei Proben von Katalysator 2 (Tabelle 1) Feuchtigkeit und optional Luftsauerstoff ausgesetzt. Die mit Feuchtigkeit und optional Luftsauerstoff behandelten Proben erwiesen sich als zur Katalyse geeignet.

Katalysator	Behandlung
5	50 mg von Katalysator 2 wurden mit 2 mg Wasser versetzt
6	Katalysator 2 wurde für 10 min der Luft ausgesetzt
7	Katalysator 2 wurde für 65 h der Luft ausgesetzt

c) Ethylenhomopolymerisation (allgemeine Vorschrift)

[0067] In einem gerührten 1-l-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 400 ml Isobutan und 200 mg Triethylaluminium (als 2M Lösung in Heptan) vorgelegt. Dann wurde der nach a) bzw. b) geträgerte Katalysator mit weiteren 6 ml Isobutan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 40 bar aufgepresst. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Man erhielt Polyethylen in Form eines gut rieselfähigen Grießes. Einzelheiten sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Ethylenhomopolymerisation

Katalysator	Katalysator (mg)	Ausbeute Polymer (g)	Produktivität (g PE/g Katalysator)	Viskosität (d1/g)
1	36	240	6660	6.8
2	41	180	4390	8.0
3	43	180	4180	7.7
3 + 4	22 + 15	175	4730	7.0
5	50	210	4200	7.4
6	45	185	4140	n.b.
7	57	51	890	n.b.

[0068] Die Katalysatormischung (3 + 4) wurde vor der Zugabe in den Autoklaven gemischt; n. b.: nicht bestimmt

d) Ethylen-1-Hexencopolymerisation (allgemeine Vorschrift)

[0069] In einem gerührten 1-l-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 400 ml Isobutan, 40 ml 1-Hexen und 200 mg Triethylaluminium (als 2M Lösung in Heptan) vorgelegt. Dann wurde der nach a) geträgte Katalysator mit weiteren 6 ml Isobutan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 40 bar aufgepresst. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Man erhielt Polyethylen in Form eines gut rieselfähigen Grießes. Einzelheiten sind Tabelle 3 zu entnehmen.

5

Tabelle 3

10

Polymerisations- und Polymerdaten Copolymerisation

Katalysator	Katalysator (mg)	Ausbeute Polymer (g)	Produktivität (g PE/g Kat.)	Viskosität (dl/g)	Hexengehalt (Gew.-%)
3	43	175	4070	6.5	< 0.8
3 + 4	21 + 14	77	2200	4.5	1.3

15

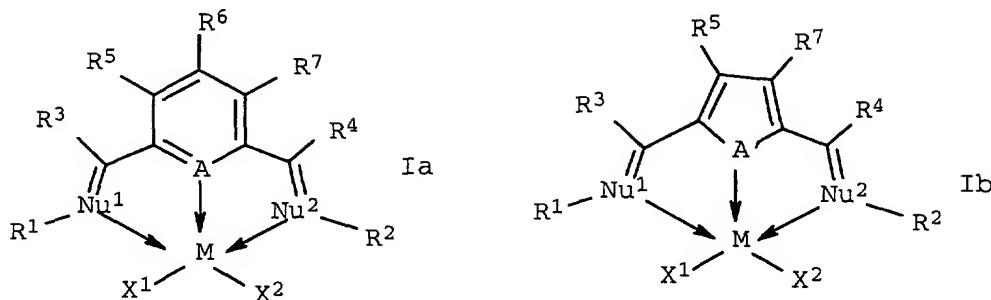
20

[0070] Die Katalysatormischung (3 + 4) wurde vor der Zugabe in den Autoklaven gemischt.

Patentansprüche

25

1. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia oder b,



30

35

bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

40

M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems der Elemente,

A ist ausgewählt aus N, P oder As,

A' ist ausgewählt aus O oder S,

Nu¹, Nu² N oder P,

X¹, X² Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy;

45

R¹, R² unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,

50

R³, R⁴ Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,

R⁵ bis R⁷ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, unsubstituiertem oder substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedrigem N-haltigem Heteroaryl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, NO₂, SiR⁸R⁹R¹⁰ oder OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammkörpers zu einem 5- bis 10-gliedrigen Ring verbunden sein können,

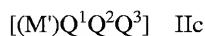
R⁸ bis R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff oder unsubstituiertem oder substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl;

55

zusammen mit einem molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln IIa bis c



60



bei dem die Variablen die folgende Bedeutung haben:

65

[L-H]⁺ ist eine Brønsted-Säure, wobei L eine elektroneutrale Lewis-Base ist,

M' ist ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente,

Q¹ bis Q⁴ ist unabhängig voneinander ausgewählt aus Hydrid, unsubstituiertem oder substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Halogenid mit der Einschränkung, dass höchstens zwei Reste

DE 100 17 663 A 1

Q^1 und Q^2 Halogenid sein können;

Ar ist gleich oder verschieden und ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C_6 - C_{14} -Aryl, auf einem porösen Trägermaterial abscheidet, das 2 bis 10 Gew.-% Wasser sowie optional weitere flüchtige Bestandteile enthält.

- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M in den allgemeinen Formeln Ia und Ib Fe ist.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass A, Nu^1 und Nu^2 in der allgemeinen Formel Ia N ist.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Nu^1 und Nu^2 in der allgemeinen Formel Ib jeweils N und A' S ist.
- 10 5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass M' in den Formeln IIa bis IIc B oder Al bedeutet.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass L in der Formel IIa ein tertiäres Amin ist.
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass L ausgewählt ist aus Tri-n-butylamin, N,N-Dimethylanilin oder N,N-Dimethylbenzylamin.
- 15 8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass alle Reste Ar in der Formel IIb Phenyl sind.
9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man einen molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln IIa bis c verwendet, in dem Q^1 bis Q^4 gleich sind und ausgewählt werden aus Pentafluorphenyl oder 3,5-bis-(Trifluormethyl)phenyl oder ortho-Perfluorbiphenyl.
- 20 10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem porösen Trägermaterial um Kieselgel handelt.
11. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselgel sphärische Partikelform aufweist.
- 25 12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselgel 3,5 bis 10 Gew.-% Wasser enthält.
13. Katalysator, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 12.
14. Katalysator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man einen weiteren Übergangsmetallkomplex, der zur Polymerisation von Olefinen als katalytisch aktive Katalysatorkomponente verwendet werden kann, auf dem Träger abscheidet.
- 30 15. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung eines Katalysators nach Anspruch 13 oder 14, den man unmittelbar vor der Polymerisation oder in situ im Polymerisationsreaktor mit einem Alkylierungsmittel aktiviert, ausgewählt aus LiR^{11} , $MgR^{11}R^{12}$ oder $AlR^{12}R^{13}R^{14}$, bei dem R^{11} bis R^{14} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus unsubstituiertem oder substituiertem C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_{15} -Aralkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl.
- 35 16. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator nach Anspruch 13 zusammen mit einem weiteren Polymerisationskatalysator einsetzt.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler polymerisiert.

40

45

50

55

60

65

DERWENT-ACC-NO: 2002-076073

DERWENT-WEEK: 200211

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Novel supported complex transition metal catalyst systems are useful for (co)polymerization of olefins

INVENTOR: HAUCK G; KRISTEN M O

PATENT-ASSIGNEE: BASF AG [BADI]

PRIORITY-DATA: 2000DE-1017663 (April 8, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 10017663 A1	October 11, 2001	DE
WO 0177186 A2	October 18, 2001	DE

DESIGNATED-STATES: JP KR US AT BE CH CY DE DK ES
FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT
SE TR

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
DE 10017663A1	N/A	2000DE- 1017663	April 8, 2000
WO2001077186A2	N/A	2001WO- EP03779	April 3, 2001

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPS	C08F10/02	20060101
CIPS	C08F4/00	20060101
CIPS	C08F4/42	20060101
CIPS	C08F4/70	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10017663 A1**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Novel supported complex transition metal catalyst systems for the polymerization of olefins are claimed.

DESCRIPTION - Supported catalyst systems (I) for the polymerization of olefins are prepared by deposition of compounds of formula (1a) or (1b) with activators of formula (2a)-(2c) onto a porous support containing 2-10 wt.% water and optionally other volatile components.

((L-H)) + ((M')) Q1Q2Q3Q4) - (2a) ((CAr3)) + ((M'))

Q1Q2Q3Q4) - (2b) ((M')Q1Q2Q3) (2c)

LiR (3)

MgR11R12 (4)

AlR12R13R14 (5)

M = Group 5-10 transition metal;

A = N, P or As;

A1 = O or S;

Nu1, Nu2 = N or P;

X1, X2 = halogen or 1-4C alkoxy;

R1, R2 = 1-12C alkyl, 3-12C cycloalkyl, 7-15C aralkyl, 6-14C aryl or 5-6 membered N-containing heteroaryl;

R3, R4 = H, 1-12C alkyl, 3-12C cycloalkyl, 7-15C aralkyl, 6-14C aryl or 5-6 membered N-containing heteroaryl;

R5-R7 = 1-12C alkyl, 3-12C cycloalkyl, 7-15C aralkyl, 6-14C aryl or 5-6 membered N-containing heteroaryl, halogen, 1-6C alkoxy, NO₂, SiR₈R₉R₁₀ or OSiR₈R₉R₁₀ whereby neighboring groups are optionally bonded with the parent body to form a 5-10 membered ring;

R8-R10 = H, 1-12C alkyl, 3-12C cycloalkyl, 7-15C aralkyl or 6-14C aryl;

L = electroneutral Lewis base;

M' = Group 13 element;

Q1-Q4 = hydride, 1-12C alkyl, 3-12C cycloalkyl, 7-15C aralkyl, 6-14C aryl or halogen whereby at most two Q1 groups and Q2 groups are halogen;

Ar = 6-14C aryl;

R11-R14 = 1-12C alkyl, 3-12C cycloalkyl, 7-15C aralkyl or 6-14C aryl.

An INDEPENDENT CLAIM is included for a process for (co)polymerization of olefins using the catalyst system (I) which is activated by addition of an alkylating agent of formulae (3)-(5) immediately prior to polymerization or in-situ within the reactor.

USE - The catalyst (I) is useful for the production of polyolefins.

ADVANTAGE - The catalyst (I) does not require the use of methylaluminoxane co-catalysts.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

INORGANIC CHEMISTRY

Preferred Process: The porous support is silica gel in the form of spherical particles containing 3.5-10 wt.% water. The catalyst (I) contains other transition metals. The catalyst (I) is used with other polymerization catalysts. The polymerization process is carried out in the presence of hydrogen as a mol. wt. regulator.

Preferred Definition: In the above formula,

M = Fe;

A, Nu1, Nu2 = N;

A1 = S;

M' = B or Al;

L = tert amine, preferably tri-n-butylamine, N,N-dimethylaniline or N,N-dimethylbenzylamine;

Ar = phenyl;

Q1-Q4 = pentafluorophenyl, 3,5-bis-(trifluoromethyl)phenyl or ortho-perfluorobiphenyl.

A mixture of toluene (50 ml), (2,6-diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimine))-FeCl₂, 1.1 equivalents of N,N-dimethylanilium -tetrakis-pentafluorophenylborate (w.r.t metal complex) and ES70X (RTM; silica gel) was stirred at 80 degreesC for 30 minutes followed by removal of the solvent under vacuum. The resulting supported catalyst had a metal complex loading of 75 μmol/g catalyst and water content of 4.14 wt.%. The catalyst (36 mg) was used for the polymerization of ethylene (40 bar, 70 degreesC) in isobutane (400 ml) in the presence of triethylaluminium (200 mg) and had a productivity of 6660 g PE/g catalyst.

TITLE-TERMS: NOVEL SUPPORT COMPLEX TRANSITION METAL CATALYST SYSTEM USEFUL CO POLYMERISE

DERWENT-CLASS: A17 E11 E12

CPI-CODES: A02-A06E; A04-G01A; A10-B04; E05-A; E05-B01; E05-B02; E05-C02; E05-L; E05-M; E05-N; E10-A01;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code A426 A940 A960
C017 C100 C710 C720 C801 C803 C804
C805 C806 C807 F011 F012 F015 F016
F019 F421 F431 F499 H2 H212 K0 K6
K630 K699 M210 M211 M213 M232 M240
M263 M282 M283 M320 M411 M510 M523
M530 M540 M630 M640 M782 Q121 R023
Specific Compounds RA5UBP Registry
Numbers 482455

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code B505 B720 B744
B760 B805 B809 B831 G010 G018 G019
G100 H103 H141 H601 H607 H609 H643
M121 M129 M144 M210 M211 M273 M280
M282 M320 M411 M510 M520 M531 M533
M540 M630 M650 M771 M782 Q121 R023
Specific Compounds RA07TO Registry
Numbers 210702

Chemical Indexing M3 *03*
Fragmentation Code A313 A923 M210
M212 M250 M283 M320 M411 M510 M520
M530 M540 M620 M782 Q121 R023
Specific Compounds R00659 Registry
Numbers 351

Chemical Indexing M3 *04*
Fragmentation Code A400 A426 A427
A500 A544 A600 A940 A960 B614 B615
B633 B711 B712 B713 B720 B740 B741
B742 B743 B744 B760 B813 B823 B831
B832 B833 B834 B840 C000 C017 C035

C100 C720 C801 C802 C803 C804 C805
C806 C807 D013 D014 D040 F010 F012
F013 F014 F015 F016 F019 F020 F029
F421 F431 G010 G012 G015 G016 G017
G018 G019 G020 G021 G029 G030 G039
G040 G050 G051 G100 G111 G112 G113
G221 G299 G551 G553 G563 H321 H322
H323 H401 H481 H521 H522 H523 H600
H608 H609 H621 H622 H623 L355 L399
M113 M115 M116 M119 M121 M122 M123
M124 M125 M126 M129 M131 M132 M135
M136 M139 M144 M147 M149 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M240 M250 M263 M272 M273 M280
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331
M332 M333 M340 M342 M351 M372 M373
M391 M392 M393 M411 M510 M511 M520
M521 M522 M523 M530 M531 M532 M533
M540 M541 M542 M543 M620 M630 M782
Q121 R023 Ring Index Numbers 00140
00148 00272 00281 Markush
Compounds 005291801

Chemical Indexing M3 *05*
Fragmentation Code C106 G010 G019
G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112
G221 G299 K0 L7 L730 M1 M121 M122
M124 M129 M132 M150 M280 M311 M321
M343 M414 M510 M520 M533 M540 M610
M782 Q121 R023 Markush Compounds
005291802

Chemical Indexing M3 *06*
Fragmentation Code B205 B405 B505
B720 B741 B742 B743 B744 B751 B752
B760 B809 B831 C000 C101 C720 C800

C802 C803 C804 C805 C806 C807 G010
G018 G019 G020 G021 G029 G030 G039
G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221
G299 G553 G563 H102 H103 H141 H181
H601 H607 H609 H643 M121 M122 M123
M124 M125 M126 M129 M143 M144 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M250 M273 M280 M281 M282
M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316
M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333
M340 M342 M351 M391 M392 M393 M411
M510 M520 M530 M531 M532 M533 M540
M541 M542 M543 M620 M630 M640 M650
M782 Q121 R023 Markush Compounds
005291803

Chemical Indexing M3 *07*
Fragmentation Code A103 A910 G010
G020 G021 G030 G040 G050 G100 G221
G553 G563 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M250 M280
M281 M311 M312 M313 M314 M315 M316
M320 M321 M331 M332 M333 M340 M342
M351 M391 M411 M510 M520 M530 M531
M540 M541 M620 M782 Q121 R023
Markush Compounds 005291804

Chemical Indexing M3 *08*
Fragmentation Code A212 A923 G010
G019 G020 G021 G029 G030 G039 G040
G050 G100 G111 G221 G299 G553 G563
M121 M122 M123 M124 M125 M126 M144
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226
M231 M232 M233 M250 M280 M281 M282
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320

M321 M322 M331 M332 M333 M340 M342
M351 M391 M392 M411 M510 M520 M530
M531 M532 M540 M541 M542 M620 M782
Q121 R023 Markush Compounds
005291805

Chemical Indexing M3 *09*
Fragmentation Code A313 A923 G010
G019 G020 G021 G029 G030 G039 G040
G050 G100 G111 G112 G221 G299 G553
G563 M121 M122 M123 M124 M125 M126
M129 M144 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M250 M280
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331
M332 M333 M340 M342 M351 M391 M392
M393 M411 M510 M520 M530 M531 M532
M533 M540 M541 M542 M543 M620 M782
Q121 R023 Markush Compounds
005291806

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 0659U
NUMBERS :

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
018 ; G0033*R G0022
D01 D02 D51 D53;
L9999 L2573 L2506;
L9999 L2528 L2506;
L9999 L2664 L2506;
L9999 L2835; H0000;
H0011*R; S9999 S1627
S1605; P1150;

Polymer Index [1.2]
018 ; G0044 G0033
G0022 D01 D02 D12 D10

D51 D53 D58 D82
R00326 1013; L9999
L2573 L2506; L9999
L2664 L2506; L9999
L2835; H0000; S9999
S1627 S1605; P1150;
P1161;

Polymer Index [1.3]
018 ; ND03; N9999
N6360 N6337; N9999
N6439; N9999 N5890
N5889; N9999 N6177*R;
N9999 N6633 N6611;
N9999 N6735*R N6655;
N9999 N6860 N6655;
N9999 N6780*R N6655;
K9949; B9999 B4535;
B9999 B5094 B4977
B4740; J9999 J2926
J2915; K9416;

Polymer Index [1.4]
018 ; D01 D11 D10 D25
D22 D33 D78 D43 D45
D48 D54 D51 D57 D59
D62 D61 D70 D93 D94
D95 F00 F15 Fe 8B Tr
Cl 7A; D01 D11 D10
D25 D22 D33 D78 D45
D54 D51 D57 D59 D62
D61 D70 D95 F15 Fe 8B
Tr Cl 7A; C999 C033
C000; C999 C293; C999
C340;

Polymer Index [1.5]
018 ; D01 D11 D10 D50

D68 D86 A1 3A R00659
351; D01 D11 D10 D50
D68 D83 A1 3A R00352
1027; C999 C124 C113;
C999 C293; C999 C340;

Polymer Index [1.6]
018 ; D00 F20 O* 6A
Si 4A R01694 107016;
C999 C168; C999 C293;
B9999 B5221 B4740;

Polymer Index [1.7]
018 ; D01 D02 D11 D10
D50 D84 R00355 2973;
A999 A475;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-022934